

EUROPEAN PATENT OFFICE

PUBLICATION NUMBER

PUBLICATION DATE

06136488

17-05-94

APPLICATION DATE

31-05-93

APPLICATION NUMBER

05129745

APPLICANT: NIPPON STEEL CORP:

INVENTOR:

SATO EIJI;

INT.CL.

C22C 38/00 C22C 38/28

TITLE

FERRITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN WORKABILITY, HIGH TEMPERATURE

SALT DAMAGE RESISTANCE, AND HIGH TEMPERATURE STRENGTH

ABSTRACT :

PURPOSE: To secure the effect of increasing corrosion resistance, high temp. salt damage resistance, and high temp. strength over a long period by reducing Cr content in a steel, adding Mo in combination with W, decreasing the total content of C and N, and adding proper amounts of Ti.

CONSTITUTION: The ferritic stainless steel has a composition consisting of, by weight, ≤0.03% C, 0.1-1% Si, 0.1-1% Mn, 0.01-0.1% P, ≤0.01% S, 11-17% Cr, 0.01-0.5% Ti, 0.01-0.3% Mo, ≤3% W, ≤0.03% N, and the balance Fe with the impurities inevitably mixed at the time of manufacture. Within the above compositional ranges, the relations in 0.5≤(Mo+W)≤4% and (C+N)≤0.04% are satisfied. This steel excels in high temp. strength, high temp. strength after cycle annealing, high temp. salt damage resistance, and ductility at ordinary temp.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136488

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号 302 Z 庁内整理番号

技術表示箇所

C 2 2 C 38/00

38/28

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 (62)分割の表示 特願平5-129745

特願平4-89121の分割

(22)出願日

平成4年(1992)4月9日

(71)出願人 00000GG55

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 藤田 展弘

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技

術開発本部内

(72)発明者 大村 圭一

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技

術開発本部内

(72)発明者 佐藤 栄次

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技

術開発本部内

(74)代理人 弁理士 茶野木 立夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 加工性、耐高温塩客性および高温強度に優れたフェライト系ステンレス鋼

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、自動車排気系材料として、高燃費比・高出力化・排ガス浄化性能等の向上に対応可能な、比較的安価で、加工性、耐高温塩害性および高温強度に優れたフェライト系ステンレス鋼を提供する。

【構成】 高温強化にはMoおよびWの固溶強化を用い、耐高温塩容性向上にもMoおよびWを用いる。加工性と高温強度との両立を図るため、C+Nを低くし、さらにTiを添加し固溶C+N量を低下させる。これにより高温における固溶強化を充分有効に働かせ、かつ長時間安定した高温強度や耐高温塩客性の確保を図る。

_ **********

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で

C : 0. 03%以下

Si: 0. 1~1%

 $Mn: 0. 1 \sim 1\%$

 $P : 0.01 \sim 0.1\%$

S:0.01%以下

Cr:11~17%

 $Ti:0.01\sim0.5\%$

Mo: 0. 01~3%以下

W : 3%以下

N:0.03%以下

の組成範囲で $0.5\% \le (Mo+W) \le 4\%$ 、 $(C+N) \le 0.04\%$ を満たし、残部が鉄および製造上不可避的に混入し得る不純物から成ることを特徴とする加工性、耐高温塩害性および高温強度に優れたフェライト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、自動車排気管や触媒外 筒材等の高温部材として用いられ、比較的安価なフェラ イト系ステンレス鋼に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、自動車の燃費向上、高出力化の観点から、排気ガス温度は最高900℃付近まで上昇しつつある。また、排ガス浄化もその規制の強化から、強く要求されている。このような背景から、排気系材料には軽量化、高温高強度化および低熱容量化が望まれている。これに伴い排気マニホールドやフロントバイプには、従来の鋳物からSUS430LXやAISI409 30と言った材料の鋼板および鋼管が現状使用されている。排気ガス温度は、近い将来、900℃付近まで上昇することが考えられる。

【0003】SUS430LXは、高温強度の観点からTiよりNbを添加したものが高温部材には使用されている。Nbを添加することで高温強度は向上するが再結晶温度が上昇する。また、NbはCおよびNとの親和力が強く炭窒化物を形成し易く、加工性、靭性および高温強度といった特性は製造工程条件に大きく影響され、多くの工程条件を厳しく管理する必要がある。また、Cr 量も比較的多く16以上と高めであり、経済的に不利な場合が多い。AISI409は、Cr量が低く経済的には安価であるが、耐酸化性、耐高温塩害性および高温強度等がSUS430LXにくらべ非常に劣る。このように現状使用材では、経済性または特性面に問題をかかえている。

【0004】また、関連する公知例については、自動車排気系用材や石油燃焼機用材に関するものと、エネルギープラントの高温部材用の2つに大別でき、内容は次のようである。まず、自動車排気系用材や石油燃焼機用材 50

に関するものでは、特開昭64-8254号、特開平2-175843号や特開平3-274245号等が挙げられる。これらの化学成分範囲では高温強度は優れており、加工性についても一部考慮されているが、Cr含有量が重量%(以下%と称する)で15%以上、Nbも0.2~1.0%と上限を高くし、さらに耐食性の観点からMoを添加しており、経済的に不利である。また、排気マニホールドやフロントパイプの使用性能の1つである耐高温塩害性に関しては特に考慮されていない。

【0005】また、エネルギープラントの高温部材用、例えばボーラーチューブや熱交換機用材料では、特開平3-59135号や特開平4-5744号公報がある。これらは、Mo, Nb, WおよびVを添加し、CまたはNを高め、炭窒素化物や金属間化合物による析出強化で主に高温強度を向上させており、排気マニホールドやフロントパイプの製造時の加工性や、耐高温塩害性について充分考慮されていない。また、使用温度は700℃以下であり、排気マニホールドやフロントパイプとは使用環境、すなわち使用温度(最高800~900℃)や排ガス中使用等の点で成分設計が異なっている。この種の材料を自動車排気管等に長時間用いるのは、高温強度を支えている析出形態の長時間安定維持は困難であると言える。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】このように、現状使用 材および公知例は、自動車排気管や触媒外筒材等の高温 部材としては、使用環境下での性能もしくは経済面での 問題がある。そこで、本本発明者らは、特性面および経 済性を両立させるべく、種々の研究開発を行い、製造性 が良く、加工性、耐高温塩容特性および高温強度が従来 のSUS430LX以上の特性を持つ優れた耐熱性フェ ライト系ステンレス鋼を完成させた。

【0007】すなわち、Cr量を11~17%と低Crとし、これによる耐食性や耐高温塩害性の低ドをMoおよびWの複合添加により補うと共に、高温強化をも同時に向上させることを図るものである。また、再結晶温度を著しく上昇させ、他の元素との親和力が強く析出相をつくり易いNbは無添加とし、Tiの添加でCおよびNを固着することで耐食性を向上させ、さらにはMoおよびWの炭窒化物の析出反応抑制させることでMoおよびWの耐食性、耐高温塩害性および高温強化の効果を長時間にわたり有効利用することを図るものである。

[0008]

【課題を解決するための手段】高温強化には、MoまたはWの固溶強化を用い、耐高温塩害性向上にもMoまたはWを用いる。また、加工性と高温強度との両立を図るため、C+Nを低くし、さらにTiを適量添加することでこれらを固着し、固溶C+N量を低下させる。これは同時にMoおよびWの高温における固溶強化を充分有効に働かせ、かつ長時間安定した高温強度や耐高温塩害性

3

の確保を図っている。また、Tiの添加で溶接部および 溶接影響部の粒径粗大化阻止も図るものである。

【0009】一方、MoおよびWはFeとの金属間化合物を作り易い。この析出により使用中の物性や高温強度等が低下する。さて、MoおよびWは、耐高温塩害性を向上させるが、表1に示すようにSi, MoおよびWが耐高温塩害性を高める効果がある。しかし、Siは加工性を劣化させ、MoおよびWの過剰添加(4%以上)は、逆効果である。また、これら高温強化または耐高温塩害性向上元素は再結晶温度を上昇させるので、製造性を考慮した場合不利になる。以上の特性を考慮し、本発明は特にC, N, Ti, MoおよびWの最適範囲を定めた。

[0010]

【作用】

C:本網は固溶強化にて高温強度を主に支えており、さらに加工性および熱延板靭性の向上の観点からも極力低く抑えたい。しかしながら、極低化は経済性に不利であるため、高温強度を低下させないレベルとして0.03 %以下とし、かつNと合わせて; C+N≤0.04%と 20した。

S 1: 脱酸元素であるので最低 0. 1%は必要である。 また、耐酸化性・耐高温塩客性を向上させるが、加工性 を低下させるため 1%以下とした。

Mn:脱酸元素であるので最低0.1%は必要である。 また、オーステナイト形成元素でありマルテンサイト変 態を阻止するために上限を1%以下とした。

【0011】P:高温高強度化(固溶強化)に有用であるが、溶接性劣化を招くので0.01~0.1%とした。

S:MnSの形成元素で、耐食性を低下させるため0. 01%以下とした。

Cr:耐酸化性および耐高温塩害性向上に有効であり、 耐酸化性および耐高温塩害性は最低でもAISI409 以上とするため最低値を11%とした。また、本網の使 用環境として最高温度を900℃付近と考えると17% 以上の添加はあまり有効ではないので、これを上限とした。

【0012】Ti:C+Nを固着し、加工性の向上、溶接性向上および高温強度の長時間安定性の確保のために添加するものである。TiはWおよびMoよりもC,Nとの親和力が強く、WおよびMoの高温での固溶強化の効果を使用中にも長時間保持するための重要な添加元素である。母相中に固溶しないCおよびNを固着するために、最低添加量を0.01%とした。また、0.5%を超えるTiの添加は高温強度を低下させるため、上限を0.5%とした。

Mo:高温強度および耐高温塩害性を高める添加元素で、3%を超えると耐高温塩害性が劣化してくるため3%以下とし、さらに、本鋼はCr 最を低下させているためステンレスとしての基本特性である耐食性の確保からも必要添加元素である。また、高温強度の向上の観点から $0.5\% \le (Mo+W) \le 4\%$ とした。

【0013】W:Mo同様、高温強度および耐高温塩客性を高める添加元素で、3%を超えると耐高温塩害性が 劣化してくるため3%以下とし、高温強度の向上の観点 から0.5%≤(Mo+W)≤4%とした。

N:本鋼は固溶強化にて高温強度を主に支えており、さらに加工性および熱延板靭性の向上の観点からも極力低く抑えたい。しかしながら、極低化は経済性に不利であるため、高温強度を低下させないレベルとして0.03%以下とし、かつCと合わせて; C+N≤0.04%とした。

[0014]

【実施例】表1に示す化学成分の供試鋼を真空溶解にて 30 各8kg溶製し、その後熱間圧延-冷間圧延-焼鈍酸洗を 経て2mmの薄板を作製した。この薄板を用いて、引張り 試験、サイクル時効、高温塩客試験および高温引張り試 験を行い、その賭特性について表2に示す。

[0015]

【表 1 】

(4)

特開平6-136488

																	(重量%)
		(3)	艇	名	С	Si	Мn	P	S	Сг	Ti	Мо	W	NЬ	N	C + N	M o +₩
	N	U	S	1	0.011	0.5	0.3	0. 02	0.005	13.3	0. 01	0. 55	0. 97	_	a. 009	0. 020	1. 52
	N	U	S	2	0.008	0.6	0.3	0.03	0.003	11.5	0. C 2	1. 03	2. 65		0.011	0.019	3. 68
発	N	U	S	3	0.014	0.3	0. 5	0.04	0.004	16.5	0.05	0. 03	2. 78	_	0.013	0. 1127	2. 81
УE	N	U	s	4 .	0. 013	0.5	0. 2	0.02	0.005	14.3	0.12	1. 12	-	-	0. 012	0.025	1. 12
	N	U	S	5	0.009	0.3	0.3	0. 04	0. 007	11.2	0. 31	2. 34	1.13	_	0.010	0.019	3. 47
BJ]	N	U	s	6	0.920	0.7	0. 2	0. 02	0. 005	12.8	0. 47	2. 40			0.009	0.029	2. 40
-71	N	IJ	S	7	0.017	0.4	0. 2	0. 03	0.006	13. 1	0.32	0. 52	_	_	0.011	0.028	0. 52
	Ν	U	S	8	0.013	0.5	0. 2	0. 02	0.005	13. 2	0. 20	1.80	_	_	0. 012	0. 025	1.80
鋼	N	U	\$	9	0.014	0.6	0. 2	0. 02	0.006	13.5	0.30	2. 91	_	_	0.013	0. 027	2.91
344	N	U	S	10	0.015	0.4	0. 3	0. 02	0.004	13. 3	0. 28	_	0. 55	_	0.012	0.027	0. 55
	N	U	s	11	0.012	0. 5	0. 2	0. 02	0. 005	13. 2	0. 29	_	2.01	_	0.014	0.026	t. 80
	N	U	S	12	0.013	0.6	0. 2	0. 02	0.006	13.5	0.30	_	2.87	_	0.013	0. 026	2. 87
	N	U	s	24	0.013	0.5	0.3	0. 02	0.008	13. 2	_	4. 20		_	0.012	0. 025	4. 20
	N	U	S	25	0.032	0.6	0.2	0. 03	0.005	12.7	0.11	_	_	0. 12	0.020	0. 052	_
比	N	U	S	26	0.020	0.5	0.3	0. 02	0.006	13. 3	_	_	4.40	_	0.009	0. 029	4. 40
	N	U	S	27	0.021	0.5	0. 2	0. 03	0.004	12.5	0.31	3. 09	2.12	_	0.009	0.030	5. 21
較	N	υ	S	28	0.013	0.4	0.3	0. 02	0.005	19.5	0. 21	0. 22	_	_	0.012	0. 025	0. 22
	N	U	S	29	0.012	0.5	0. 1	0. 02	0.007	12.3	0.67	0. 87		0. 19	0.011	0. 023	0.87
鋼	N	U	S	30	0.012	L 2	0.4	0. 02	0. 005	13. 6	0. 27	0. 22	Ó. 15	_	0.013	0.025	0.37
	Α	I	S	I 409	0. 015	0.3	0.2	0. 02	0.007	11. 1	0.28	_		_	0.013	0. 028	_
	S	U S	430) LX	0. 015	0.5	0.2	0. 02	0. 006	18. 7	_	_	_	0. 60	0.018	0.033	_

[0016]

【表2】

				8		
	鋼 種 名	900℃の引張強さ	サイクル加熱 後の900℃ の引張強さ	高温塩害腐食減肉量	常温引張破断延性	
		(N/mal)	(N/mn³)	(mm/year)	(%)	
	NUS 1	25. 6	24. 7	0. 23	3 2	
	NUS 2	26.4	25.3	0.20	3 2	
発	NUS 3	26. 1	24.8	0.19	3 3	
	NUS 4	25. 5	24.7	0.19	3 6	
	NUS 5	26.3	25.7	0.30	3 5	
明	NUS 6	26.0	25.5	0.26	3 5	
	NUS 7	25. 2	24.0	0.23	3 6	
	NUS B	25. 7	25.0	0.20	3 6	
釰	NUS 9	26. 1	25.5	0.18	. 36	
	NUSIO	25. 2	24.2	0.23	3 6	
	NUS11	25. 7	24.5	0.19	3 5	
	NUS12	26.1	25.5	0.15	3 5	
	NUS24	27.6	26.5	0.55	3 1	
	NUS25	15. 3	13.5	0.31	3 1	
比	NUS26	27. 1	26.5	0.70	3 1	
	NUS27	28.0	26.8	0.67	3 0	
較	NUS28	23. 0	22.0	0.20	3 6	
	NUS29	22. 8	22. 1	0.24	3 6	
鎦	NUS30	23.8	22.9	0.20	3 0	
	A I S I 4 0 9	14.8	12.8	0. 31	3 6	
	SUS430LX	25.9	23.8	0.33	3 2	

(注) 上記の試験方法は以下の通りである。

①サイクル時効: 自動車の走行パターンを模擬したもので、自動車排ガス 環境中・自由膨張収縮で、加熱-800℃保定30分-900℃保定10分-空冷のパターンを1サイクルとし、 40サイクルで終了とした。

②高 温 塩 害;飽和食塩浸水5分-700℃保定120分-空冷5分のパターンを1サイクルとし、40サイクルで終了とした。

【0017】MoおよびWの添加は、高温強度の向上に有効で、サイクル加熱後の高温強度の確保を考えると、中でもMoおよびWが有効であることがNUS1および5の結果からわかる。しかし、比較鋼のNUS24,26および27からわかるように単独では3%以上複合では4%以上の添加で耐高温塩杏性が劣化し始める。Nbの高温強化効果はMoやWより大きいことは、材料とプロセス4(1991)6,1796からもわかっている。一方、Nbの単独添加は、サイクル加熱後の高温強度の確保を考えると、比較鋼のSUS430LXの例か50

らわかるようにあまり良くない。

【0018】また、Tiの添加量は、比較網のNUS29からもわかるように、0.5%を超えると初期の高温強度を低下させてしまうので、Ti添加量の上限は0.5%とした。以上のように本発明網は、高温強度、サイクル時効後の高温強度、耐高温塩害および常温での延性の各項目について良好であることがわかる。また、再結晶温度が何れも比較網にあるSUS430LXより50℃近く低いことも確認している。

[0019]

(6)

特開平6-136488

9

【発明の効果】本発明は、特に自動車排気系材料として、使用環境を充分考慮し、必要特性のバランスのとれた成分を見いだしたもので、今後の自動車の高燃費比・

高出力化・排ガス浄化性能等の向上に対応可能な比較的 安価なフェライト系ステンレス鋼を提供できるものであ る。

10